

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-343852

(43)Date of publication of application : 20.12.1994

(51)Int.Cl.

B01J 13/16
A61K 9/50
B41M 5/165
B41M 5/28

(21)Application number : 05-135522

(71)Applicant : NEW OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 07.06.1993

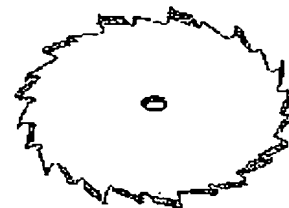
(72)Inventor : MIFUJI HISAYOSHI
MANDOU RITSUO

(54) PRODUCTION OF MICROCAPSULE

(57)Abstract:

PURPOSE: To simply produce fine microcapsules having a uniform particle size distribution by emulsifying an aqueous solution and an oily liquid to form an oil-in-water type emulsion with a stirrer having saw-tooth shaped impeller and then forming the wall membranes of the microcapsules.

CONSTITUTION: The oil phase component for producing microcapsules, the wall membranes of which consist of polyurea or polyurethane/polyurea resin membranes is added to a solution while stirring to emulsify them by using the shear force of the stirring power due to the action of saw-tooth shaped impeller, the recessed and projecting parts of each of which are formed at regular intervals in the outer peripheral part of a disk. Thereafter the resulting emulsion is subjected to wall membrane forming reaction by heating it. Thus the microcapsules having such a uniform particle size that its distribution has a $\leq 1.5\mu\text{m}$ of standard deviation can be produced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the microcapsule characterized by making wall membrane form after obtaining oil-in-water type emulsion using the agitator which has a serrate impeller for a water solution and oily liquid in the manufacture approach of a microcapsule that wall membrane consists of poly urea or polyurethane poly urea.

[Claim 2] The manufacture approach of a microcapsule according to claim 1 that the volume mean particle diameter by the light-scattering measuring method of a microcapsule is 0.1-3.0 micrometers.

[Claim 3] The manufacture approach of a microcapsule according to claim 1 to 2 that a water solution contains aceto acetyl group denaturation polyvinyl alcohol.

[Claim 4] The manufacture approach of the microcapsule according to claim 1 to 3 which is a microcapsule which connotes an ultraviolet ray absorbent and does not have coloring ability substantially.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of being a particle in more detail and manufacturing a uniform microcapsule, about the manufacture approach of a microcapsule that wall membrane is poly urea or polyurethane polyurea resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] as the manufacture approach of a microcapsule -- the coacervation method, interfacial polymerization, and in-situ -- various kinds of approaches, such as law, are learned. The microcapsule made by these approaches is used in fields, such as drugs, agricultural chemicals, a color, adhesives, liquid fuel, perfume, and liquid crystal.

[0003] To stabilize these microcapsules in homogeneity in particle diameter on the occasion of manufacture of a microcapsule, since particle diameter serves as an important factor on capsule quality decision, and to be obtained is desired. If this is explained about the microcapsule for pressure-sensitive sheets, color enhancement and pressure resistance will improve, so that particle size distribution is made into homogeneity.

[0004] In the case of a pressure-sensitive sheet, it is not destroyed at the time of coloring and the reason does not contribute a small capsule more remarkable than mean particle diameter to coloring, and it is easy to be destroyed with low voltage, and a too large capsule has a possibility of causing a pressure mark. Moreover, when the endocyst of the matter, such as an ultraviolet ray absorbent, is carried out into a capsule and it applies to a thermal recording object, as for mean particle diameter, the one where particle size distribution is also more uniform is preferably used by 3 micrometers or less. If what has coarse mean particle diameter is intermingled in case it applies to a thermal recording object, it will lead to the fall of image quality and sensibility. It is because there is a possibility of ultraviolet absorption effectiveness not only falling, but producing the evil of the barrier nature of an overcoat layer falling when adding in the overcoat layer of a thermal recording object especially and what has large particle diameter is contained.

[0005] Therefore, when manufacturing good pressure sensitivity and a thermal recording sheet, it is desired particle diameter and it has been an important technical technical problem to obtain the narrow capsule of particle size distribution. After carrying out feeding passage and forming oil-in-water type emulsion into the **--like member which established a liquid shear means to have mixed oily liquid and aqueous liquid and to exercise this mixed liquor by the liquid shear means or the passage liquid itself of a quiescent state in a path as that one approach, In the manufacture approach of the resin capsule of the method (JP,57-84740,A) of manufacturing a microcapsule by performing wall membrane formation, urea-formalin, or melamine-formalin Mix oily liquid and aqueous liquid and the above-mentioned mixed liquor is pressed fit from the inflow pore which carried out opening to the tangential direction of an abbreviation spindle shape center section. After making the both ends of an abbreviation spindle shape result in the outflow pore which carried out opening and forming oil-in-water type emulsion in them, circling in the inside of space on an eddy, The approach (JP,59-87036,A) of manufacturing a minute microcapsule, the approach (JP,4-260438,A) of emulsifying by letting the mixed liquor of an oil phase and the aqueous phase pass in the gap of the container liner which rotates relatively, and an outer case, etc. are proposed by performing wall membrane formation.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, each of these approaches was boiled and set at the emulsification process which determines the particle diameter of a microcapsule, since the shearing force over emulsified liquid was uneven, it was so minute that there is a limitation and the engine performance was sharply raised, even if a certain extent could narrow particle size distribution, and uniform particle size distribution was

not able to be acquired. Moreover, when especially a scale became large, microcapsule adjustment took most time amount, and there were problems, like a facility becomes large-scale, and actual preparation was difficult. The purpose of this invention is using the equipment which solves many above-mentioned problems and has an easy device to offer the manufacture approach of the minute and uniform microcapsule of particle size distribution.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In the manufacture approach of a microcapsule that wall membrane consists of poly urea or polyurethane poly urea, after the above-mentioned purpose of this invention obtained oil-in-water type emulsion using the agitator which has a serrate impeller for a water solution and oily liquid, it was attained by the manufacture approach of a microcapsule of making wall membrane forming.

[0008]

[Function] It is characterized by this invention forming the wall membrane of a microcapsule, after obtaining oil-in-water type emulsion using the agitator which has a serrate impeller for a water solution and oily liquid, and irregularity is periodically formed in the periphery of a disk as shown in [drawing 1], [drawing 2], and [drawing 3] as a configuration of a serrate impeller. In case a water solution and oily liquid are emulsified, the value (A/a) of a ratio with the area a of the circle drawn when impeller rotation is carried out with the area A of the water surface of an emulsification tank has the desirable range of 2-70, and rotates the rotational frequency n of an agitator in $500 \leq n \leq 8000$ (rpm). As shown in [drawing 4] moreover, about height [of an impeller] H Although it is not especially limited if it is the location where a fluidity is acquired by the whole emulsified liquid $0.1x \leq H \leq d$ [the diameter at the maximum equator to the direction of a flat surface of a locus on which an impeller draws d with rotation] — again Although not limited especially about the amount to emulsify, either, when it thinks from the capacity acquired from the magnitude of an impeller and the height of the oil level of emulsification dispersion liquid is set to L , preparing in the amount of $L \leq 3x$ is desirable.

[0009] The microcapsule of this invention prepares a microcapsule with uniform particle diameter which serves as standard deviation of 1.5 micrometers or less by wall membrane's supplying poly urea or the oil phase component for microcapsule preparation it is [component] the polyurethane polyurea resin film to the place which has stirred the water solution on the above conditions, emulsifying by the shearing force by the stirring force, and making wall membrane react by the afterbaking. In addition, what is necessary is not to be limited but just to adjust the stirring force, mixing time, etc. suitably especially about the particle diameter of a microcapsule, according to the application to be used.

[0010] It is desirable to use polyvinyl alcohol as an emulsifier into a water solution, and Nonion nature polyvinyl alcohol, such as anionic polyvinyl alcohol, such as carboxy denaturation polyvinyl alcohol, sulfonic-acid denaturation polyvinyl alcohol, phosphoric-acid denaturation polyvinyl alcohol, and aceto acetyl group denaturation polyvinyl alcohol (aceto acetyl group denaturation partial saponification polyvinyl alcohol is included), native polyvinyl alcohol, and silicon denaturation polyvinyl alcohol, cation denaturation polyvinyl alcohol, etc. are mentioned as the example. The aceto acetyl group denaturation polyvinyl alcohol (aceto acetyl group denaturation partial saponification polyvinyl alcohol is included) which waterproof effectiveness is acquired by low-temperature KYUA, and has effect good for shelf life especially, carboxy denaturation polyvinyl alcohol, and silicon denaturation polyvinyl alcohol are desirable, and since the improvement effectiveness in shelf life of having excelled by the reaction with an aldehyde compound is acquired, especially aceto acetyl group denaturation polyvinyl alcohol (aceto acetyl group denaturation partial saponification polyvinyl alcohol is included) is used preferably. Moreover, as viscosity of the polyvinyl alcohol water solution used, the range of 800-2000cps is preferably desirable 500-5000cps in the case of emulsification.

[0011] Furthermore, about whenever [saponification / of polyvinyl alcohol], that whenever [saponification / whose] is 85 - 98% is desirable. That is, if whenever [saponification] exceeds 98%, although the capsule of the particle diameter made into the purpose during emulsification distribution will be obtained, the emulsification force as an emulsifier is not enough, condensation occurs during a reaction, and, finally the target capsule cannot be obtained. Moreover, about what has whenever [saponification / lower than 85%], the capsule of the particle diameter which sufficient shearing force is no longer acquired that it is easy to generate a lot of bubbles during emulsification, and is made into the purpose after all is no longer obtained. Moreover, as an emulsifier (protective colloid agent) used on the occasion of microencapsulation of this invention, various kinds of anions, Nonion, cations, or both-sexes water soluble polymer compounds etc. can be used together besides the various above-mentioned polyvinyl alcohol. As an anionic high molecular compound, they are $-\text{COO}-$ and $-\text{SO}_3--$ OPO32, for example. - Gum arabic which has a radical etc., Carageenan, sodium alginate, pectin, a tragacanth gum, almond gum, Naturally-occurring-polymers compounds, such as an agar, a carboxymethyl cellulose, a

sulfation cellulose, Sulfation methyl cellulose, carboxymethyl-ized starch, phosphorylation starch, Semi-synthetic polymer compounds, such as ligninsulfonic acid, a maleic-anhydride (what was hydrolyzed is included) copolymer, The polymer and copolymer of an acrylic acid, a methacrylic acid, or a crotonic acid, Synthetic high polymers, such as a polymer of a vinylbenzene sulfonic acid or 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid, copolymers and these polymers, a partial amide derivative of a copolymer, or a partial esterification object, etc. are mentioned.

[0012] Specifically furthermore, as a maleic-anhydride (what was hydrolyzed is included) copolymer A methyl-vinyl-ether-maleic-anhydride copolymer, an ethylene-maleic-anhydride copolymer, A styrene maleic anhydride copolymer, an alpha-methyl-styrene-maleic-anhydride copolymer, A vinyl acetate-maleic-anhydride copolymer, a methacrylamide-maleic-anhydride copolymer, An isobutylene-maleic-anhydride copolymer etc. is mentioned. As an acrylic-acid copolymer, a methacrylic-acid copolymer, or a crotonic-acid copolymer A methyl-acrylate-acrylic-acid copolymer, an ethyl-acrylate-acrylic-acid copolymer, A methyl-acrylate-methacrylic-acid copolymer, a methyl-methacrylate-acrylic-acid copolymer, A methyl-methacrylate-methacrylic-acid copolymer, a methyl-acrylate-acrylamide-acrylic-acid copolymer, An acrylonitrile-acrylic-acid copolymer, an acrylonitrile-methacrylic-acid copolymer, A hydroxyethyl acrylate-acrylic-acid copolymer, a hydroxyethyl methacrylate-methacrylic-acid copolymer, A vinyl acetate-acrylic-acid copolymer, a vinyl acetate-methacrylic-acid copolymer, An acrylamide-acrylic-acid copolymer, an acrylamide-methacrylic-acid copolymer, A methacrylamide-acrylic-acid copolymer, a methacrylamide-methacrylic-acid copolymer, A vinyl acetate-crotonic-acid copolymer etc. is mentioned. As a vinylbenzene sulfonic acid or a 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonic-acid copolymer A methyl-acrylate-vinylbenzene sulfonic-acid (or the salt) copolymer, A vinyl acetate-vinylbenzene sulfonic-acid copolymer, an acrylamide-vinylbenzene sulfonic-acid copolymer, An acryloyl morpholine-vinylbenzene sulfonic-acid copolymer, a vinyl-pyrrolidone-vinylbenzene sulfonic-acid copolymer, a vinyl-pyrrolidone-isobutane sulfonic-acid copolymer, etc. can be illustrated.

[0013] As an Nonion nature high molecular compound, semi-synthetic polymer compounds, such as hydroxyethyl cellulose which has - OH radical, for example, methyl cellulose, a pullulan, soluble starch, and an oxidized starch, are mentioned, and gelatin etc. is mentioned as a both-sexes high molecular compound, for example.

[0014] In addition, what is necessary is just to adjust preferably one to 50% of the weight to the sum total of an oil phase component generally in about 3 - 30% of the weight of the range, although it does not limit especially about the amount of the emulsifier used, either.

[0015] It mixes in the heart matter which should encapsulate capsule wall membrane material, such as an addition product of multiple-valued isocyanate and this, the polyol that reacts, or multiple-valued isocyanate and polyol, and the microcapsule which has wall membrane which consists of polyurethane polyurea resin used for this invention carries out emulsification distribution into the aquosity medium which dissolved protective colloid matter, such as polyvinyl alcohol, and is manufactured by raising solution temperature and causing a macromolecule formation reaction by the oil droplet interface.

[0016] As a multiple-valued isocyanate compound, for example m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, naphthalene -1, 4-diisocyanate, Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, 3, and 3'-dimethyl diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, Xylylene -1, 4-diisocyanate, 4, and 4'-diphenylpropanediisocyanate, Trimethylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, A propylene -1, 2-diisocyanate, a butylene -1, 2-diisocyanate, Diisocyanate, such as the cyclo hexylene -1, 2-diisocyanate, the cyclo hexylene -1, and 4-diisocyanate Tri-isocyanate, such as 4, 4', 4''-triphenylmethane triisocyanate, and toluene-2,4,6-triisocyanate Tetra-isocyanates, such as 4 and 4'-dimethyl diphenylmethane -2, 2', 5, and 5'-tetra-isocyanate The addition product of hexamethylene di-isocyanate and trimethylol propane, Isocyanate prepolymers, such as an addition product of 2 and 4-tolylene diisocyanate and trimethylol propane, an addition product of xylylene diisocyanate and trimethylol propane, and an addition product of TORIRE gin isocyanate and hexane triol, etc. are mentioned.

[0017] As a polyol compound, for example Moreover, ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 7-heptane diol, 1, 8-octanediol, propylene glycol, 2, 3-dihydroxy butane, 1, 2-dihydroxy butane, 1, 3-dihydroxy butane, The 2 and 2-dimethyl -1, 3-propanone diol, 2, 4-pentanediol, 2, 5-hexandiol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, a dihydroxy cyclohexane, A diethylene glycol, 1 and 2, 6-trihydroxy hexane, a phenylethylene glycol, 1, 1, and 1-trimethylol propane, hexane triol, pentaerythritol, Aliphatic series polyols, such as a glycerol, 1, 4-JI (2-hydroxy ethoxy) benzene, The condensation product of aromatic series polyhydric alcohol, such as 1 and 3-JI (2-hydroxy ethoxy) benzene, and alkylene oxide, p-xylylene glycol, m-xylylene glycol, alpha, and alpha'-dihydroxy-p-diisopropylbenzene, 4 and 4'-dihydroxy diphenylmethane, 2-(p and p'-dihydroxydiphenyl methyl) benzyl alcohol, 4 and 4'-isopropylidene

diphenol, 4, and 4'-dihydroxy diphenylsulfone, The propylene oxide addition product of ethyleneoxide addition product [of 4 and 4'-dihydroxydiphenyl sulfide 4, and 4'-isopropylidene diphenol], 4, and 4'-isopropylidene diphenol etc. is mentioned.

[0018] Of course, it is also possible for it not to be limited to the above-mentioned compound and to use two or more sorts together as a multiple-valued isocyanate compound and a polyol compound, if needed.

[0019] In addition, especially the thing that has three or more isocyanate radicals in a molecule is desirable also among the addition products of the multiple-valued isocyanate compound used by this invention or a multiple-valued isocyanate compound, and a polyol compound. Moreover, a xylylene diisocyanate derivative and a hexamethylene G SOSHIA mate derivative are preferably used from the field of coloring by light. Furthermore, it is easy to obtain a strong strong microcapsule with sufficient therefore compatibility with the heart matter of others [value / of a 25-degree C Brookfield viscometer / derivative / 1000cps or less / hexamethylene diisocyanate] upwards, since the viscosity of the heart matter falls, it is fine, and since it is easy to obtain the microcapsule of uniform particle diameter, it is desirable. Since it excels also in compatibility with other oil phase components, especially an isocyanurate mold hexamethylene diisocyanate derivative is used especially preferably.

[0020] It is not limited especially as an organic solvent, and it can be used, choosing from the various high-boiling point hydrophobic media used in the field of back-coated paper suitably. Specifically for example Phosphoric ester, such as tricresyl phosphate and phosphoric-acid octyl diphenyl Carboxylate, such as phthalic ester, such as dibutyl phthalate and a dioctyl phthalate, and butyl oleate Various fatty-acid amides, diethylene glycol dibenzoate, mono-isopropyl naphthalene, Alkylation naphthalene, such as diisopropyl naphthalene, 1-methyl-1-phenyl-1-tolyl methane, Alkylation benzenses, such as 1-methyl-1-phenyl-1-xylyl methane and 1-phenyl-1-tolyl methane, KISENOKI sial cans, such as alkylation biphenyls, such as an isopropyl biphenyl, and o-phenylphenol glycidylether The ester of acrylic ester, such as trimethylolpropane triacrylate, polyhydric alcohol, and unsaturated carboxylic acid, chlorinated paraffin, kerosene, etc. are mentioned. Of course, these can also use two or more sorts together.

[0021] In addition, also among the high-boiling point hydrophobic media like the above, tricresyl phosphate and 1-phenyl-1-tolyl methane are desirable in order to demonstrate the solubility which was excellent in relation with the ultraviolet ray absorbent used by this invention. Moreover, if needed, since the particle size after emulsification tends to become small and particle size distribution also become Sharp so that the viscosity of the mixture of capsule wall membrane material and other oil phase components is generally low, a low boiler can also be used together in order to lower the viscosity of mixture. As an example of this low boiler, ethyl acetate, butyl acetate, a methylene chloride, etc. are mentioned.

[0022] About the amount of the organic solvent used, according to the class of organic solvent etc., it should not adjust suitably further, and especially limits [neither the class of oil phase component to be used nor an addition, and]. However, since it is desirable that it is in the condition that the oil phase component was fully mixed in the microcapsule, in this invention, it is desirable to adjust [of an organic solvent] to the sum total of an oil phase component, so that comparatively may become general 60 or less % of the weight. In addition, what is necessary is above-mentioned for an organic solvent not to be necessarily indispensable, and to be within the limits and just to adjust it suitably if needed.

[0023] Moreover, although it does not limit especially about the amount of the capsule wall membrane material used, either, when there is too little amount of the capsule wall membrane material used, the organic solvent in a microcapsule oozes by the mothball, and there is a possibility that it may become impossible to attain the purpose of microcapsule original. Since there is a possibility of reducing shelf life when it is especially used for a thermal recording object etc., it is desirable to use a lot of wall membrane material as compared with the usual microcapsule, and it is desirable for the rate of wall membrane material to choose to the sum total of an oil phase component, so that it may become 20 - 60% of the weight of the range preferably 20 to 70% of the weight.

[0024] In the microcapsule used by this invention, an antioxidant, oil solubility fluorescent dye, a release agent, etc. can also be added besides an ultraviolet ray absorbent if needed. Moreover, it is also possible to use together a tin compound, a polyamide compound, an epoxy compound, polyamine compound, etc. as a reaction accelerator in the case of microencapsulation. In addition, when using polyamine compound, it is desirable to use aliphatic series polyamine compound in respect of lightfastness. Moreover, in case it is used especially for a thermal recording object, it is desirable that the volume mean particle diameter by the light-scattering measuring method adjusts 0.1-3.0 micrometers to 0.1-2.0 micrometers preferably.

[0025]

[Example] Although an example is given to below and this invention is more concretely explained to it, this invention is not limited to an example and can be applied also to microcapsules, such as other drugs, agricultural chemicals, a color, adhesives, liquid fuel, perfume, liquid crystal, and the impact paper. In addition, especially the "section" in an example, and "%", unless it refuses, the "weight section" and "% of the weight" are shown, respectively.

[0026] [Example 1]

A liquid preparation 2-(2'-hydroxy-3'-dodecyl-5'-methylphenyl) benzotriazol [trade name: -- tinuvin 171 and the Ciba-Geigy make -- heating mixing stirring of] 42kg and the [trade name: bamboo NETO D-170HN and Takeda Chemical Industries, Ltd. make] made from hexamethylene di-isocyanate trimer (isocyanurate type) 18kg was carried out to 40 degrees C, and oily liquid was adjusted. the inside of the stirring mixing container [D= 800mm, d= 250mm] independently equipped with the heating apparatus of a configuration like drawing 1 -- 120kg (viscosity of 1000cps in 25 degrees C) of 12% water solutions of aceto acetyl group denaturation partial saponification polyvinyl alcohol [trade name: go SEFAIMA Z-210 and Japanese synthetic chemistry company make] -- putting in -- capsule manufacture -- service water -- the sex medium was adjusted. Emulsification distribution was carried out for 20 minutes, having thrown in the oily liquid which adjusted the impeller previously to the place stirred by rotational frequency 2500rpm, and cooling. Subsequently, 95kg of water was added to these emulsification dispersion liquid, the rotational frequency was dropped on 1000rpm, and the microcapsule dispersion liquid which have wall membrane which consists of polyurethane polyurea resin which was made to react at 90 degrees C for 5 hours, and connoted the ultraviolet ray absorbent were prepared, stirring by low-speed stirring. As for the microcapsule after a reaction, the microcapsule dispersion liquid whose volume mean particle diameter is 1.29 micrometers and the standard deviation of 0.56 micrometers were obtained.

[0027] [Example 2]

The microcapsule which connotes an ultraviolet ray absorbent like [an example 1] was obtained except having changed into [D= 480mm, d= 100mm] the magnitude of the stirring equipment which has an impeller like drawing 1 used by B liquid preparation [an example 1]. The volume mean particle diameter of the microcapsule after a reaction was 0.87 micrometers in 1.58 micrometers and standard deviation.

[0028] [Example 3]

The microcapsule which connotes an ultraviolet ray absorbent like [an example 1] was obtained except having set rotational frequency 2500rpm under emulsification distribution to 1500rpm in A liquid preparation of C fluid preparation [an example 1], and having set time amount of emulsification distribution as for 30 minutes. The volume mean particle diameter of the microcapsule after a reaction was 1.01 micrometers in 1.78 micrometers and standard deviation.

[0029] [Example 4]

A liquid preparation of D liquid preparation [an example 1] -- setting -- capsule manufacture -- service water -- as a sex medium Instead of 120kg of 12% water solutions of go SEFAIMA Z-210 and] by the Japanese synthetic chemistry company, The used aceto acetyl group denaturation partial saponification polyvinyl alcohol [trade name : 8% water solution of silicon denaturation polyvinyl alcohol [trade name: R-1130 and the Kuraray Co., Ltd. make] (Viscosity of 920cps in 25 degrees C) The microcapsule which connotes an ultraviolet ray absorbent like [an example 1] was obtained except having used 120kg. The volume mean particle diameter of the microcapsule after a reaction was 0.81 micrometers in 1.69 micrometers and standard deviation.

[0030] [Example 5]

The microcapsule which connotes an ultraviolet ray absorbent like an example 1 was obtained except having used [trade name: Desmodur TPLS-2550 and Sumitomo Bayer urethane company make] made from hexamethylene di-isocyanate trimer (isocyanurate type) 12kg in A liquid preparation of E liquid preparation [an example 1] instead of [trade name: bamboo NETO D-170HN and Takeda Chemical Industries, Ltd. make] made from hexamethylene di-isocyanate trimer (isocyanurate type) 12kg. The volume mean particle diameter of the microcapsule after a reaction was 0.99 micrometers in 1.89 micrometers and standard deviation.

[0031] [Example 6]

The microcapsule which connotes an ultraviolet ray absorbent like [an example 1] was obtained except having used 2-(2'-hydroxy-3'-dodecyl-5'-methylphenyl) benzotriazol 36kg and diisopropyl naphthalene 6kg in A liquid preparation of F liquid preparation [an example 1] instead of 2-(2'-hydroxy-3'-dodecyl-5'-methylphenyl) benzotriazol 42kg. The volume mean particle diameter of the microcapsule after a reaction was 0.53 micrometers in 1.43 micrometers and standard deviation.

[0032] [The example 1 of a comparison]

The microcapsule which connotes an ultraviolet ray absorbent like [an example 1] was obtained except having

set rotational frequency 2500rpm under emulsification distribution to 300rpm in A liquid preparation of G liquid preparation [an example 1], and having performed emulsification distribution. Although emulsification time was performed for 60 minutes, the volume mean particle diameter of the microcapsule after a reaction was 2.83 micrometers in 3.89 micrometers and standard deviation.

[0033] [The example 2 of a comparison]

The microcapsule which connotes an ultraviolet ray absorbent like [an example 1] was obtained except having performed emulsification distribution, having used the diameter of an impeller as $a=50\text{mm}$ in A liquid preparation of H liquid preparation [an example 1]. Although emulsification time was performed for 60 minutes, the volume mean particle diameter of the microcapsule after a reaction was 4.62 micrometers in 3.34 micrometers and standard deviation.

[0034] [The example 3 of a comparison]

A liquid preparation of I liquid preparation [an example 1] -- setting -- capsule manufacture -- service water -- a sex medium Aceto acetyl group denaturation partial saponification polyvinyl alcohol [trade name : Go SEFAIMA Z-210, From 120kg (viscosity of 1000cps in 25 degrees C) of 12% water solutions of] by the Japanese synthetic chemistry company to a partial saponification polyvinyl alcohol [trade name [:P] Except having changed into 120kg (viscosity of 60cps in 25 degrees C) of 12% water solutions of VA-205 and] by Kuraray Co., Ltd. The microcapsule which connotes an ultraviolet ray absorbent like [an example 1] was obtained. Although emulsification time was performed for 60 minutes, the volume mean particle diameter of the microcapsule after a reaction was 5.37 micrometers in 5.22 micrometers and standard deviation.

[0035] [The example 4 of a comparison]

Instead of the impeller used for emulsification distribution in A liquid preparation of J liquid preparation [an example 1], it emulsified by 10,000rpm, having used TK homomixer [model HV-M and special opportunity-sized industrial company make], and cooling. Although emulsification time was performed to the whole emulsified liquid for 60 minutes since the fluidity was bad, the volume mean particle diameter of the obtained microcapsule was 6.06 micrometers in 2.33 micrometers and standard deviation. The weight after drying the coating liquid obtained by carrying out mixed stirring of the constituent which consists the ten above-mentioned kinds of preparation liquid of the 40% water-solution 0.3 of the 220 sections, the 10% water-solution 150 section of aceto acetyl group denaturation full saponification polyvinyl alcohol [trade name:go SEFAIMA Z-200 and Japanese synthetic chemistry company make], and glyoxal section, respectively in in the paper [coat] yellow ink was offset beforehand is 3g/m². Spreading desiccation was carried out and the test paper was obtained so that it might become.

[0036] The following evaluations were performed about 11 kinds in all of test papers of the printing paper [the example 5 of a comparison] which does not apply ten kinds of test papers and coating liquid which were obtained in this way, and the result was indicated to [Table 1].

[Lightfastness] The optical density after putting to the initial optical density of the printing section of each test paper and the direct rays during 15 days was measured by Macbeth RD-914 (blue filter), and the lightfastness of each coating liquid was evaluated.

[0037]

[Table 1]

	D ₀	D ₁
実施例 1	0. 7 3	0. 6 4
実施例 2	0. 7 1	0. 6 2
実施例 3	0. 7 1	0. 6 6
実施例 4	0. 7 2	0. 6 6
実施例 5	0. 7 0	0. 6 0
実施例 6	0. 7 1	0. 5 8
比較例 1	0. 7 0	0. 4 5
比較例 2	0. 7 2	0. 4 4
比較例 3	0. 7 1	0. 4 3
比較例 4	0. 7 0	0. 5 0
比較例 5	0. 7 5	0. 2 4

D0 The optical density of the printing section of unsettled paper is shown. D1 The optical density of the printing section after a fading test is shown.

[0038] Next, the example at the time of applying to a thermal recording object is given.

[Example 7]

** K liquid preparation 3-G n - The constituent which consists of the butylamino-6-methyl-7-phenylamino fluoran 10 section, the 5% water-solution of methyl cellulose 5 section, and the water 40 section was ground until mean particle diameter was set to 3 micrometers by the sand mill.

[0039] ** The constituent which consists of the L liquid preparation 4-hydroxy-4'-isopropoxy diphenylsulfone 30 section, the 5% water-solution of methyl cellulose 5 section, and the water 80 section was ground until mean particle diameter was set to 3 micrometers by the sand mill.

[0040] ** The constituent which consists of M liquid preparation 1, the 2-JI (3-methylphenoxy) ethane 20 section, the 5% water-solution of methyl cellulose 5 section, and the water 55 section was ground until mean particle diameter was set to 3 micrometers by the sand mill.

[0041] ** It is coating liquid obtained by carrying out mixed stirring of the formation K liquid 55 section of a record layer, the L liquid 115 section, the M liquid 80 section, the 10% water-solution of polyvinyl alcohol 80 section, and the calcium-carbonate 35 section 60 g/m² The coverage after drying on one side of paper of fine quality is 6 g/m². Spreading desiccation was carried out and the heat-sensitive recording layer was formed so that it might become.

[0042] ** The coverage after drying the coating liquid for protective layers obtained by carrying out mixed stirring of the constituent which consists of the formation A liquid 220 section of a protective layer, the 10% water-solution 150 section of aceto acetyl group denaturation polyvinyl alcohol, the [trade name: UW-90 and EMC company make] made from kaolin 15 section, the 30% dispersion-liquid of zinc stearate 6 section, and the water 30 section on a record layer is 6 g/m². After carrying out spreading desiccation so that it may become, supercalender processing was performed and the thermal recording object was acquired.

[0043] [Example 8] The thermal recording object was acquired like the example 7 except having used the B liquid 220 section instead of the A liquid 220 section in the example 7.

[0044] [Example 9] The thermal recording object was acquired like the example 7 except having used the C fluid 220 section instead of the A liquid 220 section in the example 7.

[0045] [Example 10] The thermal recording object was acquired like the example 7 except having used the D liquid 220 section instead of the A liquid 220 section in the example 7.

[0046] [Example 11] The thermal recording object was acquired like the example 7 except having used the E liquid 220 section instead of the A liquid 220 section in the example 7.

[0047] [Example 12] The thermal recording object was acquired like the example 7 except having used the F

liquid 220 section instead of the A liquid 220 section in the example 7.

[0048] [Example 13]

** N liquid preparation baking clay [trade name : mixed stirring of the presentation section which consists of ANSI REXX, EMC company make, the oil absorption of 110ml / 100g] 100 section, the 10% water-solution of polyvinyl alcohol 100 section, and the water 200 section was carried out, and the coating liquid for undercoat was obtained. 60 g/m² The coverage after drying N liquid on one side of paper of fine quality is 7 g/m². The coverage after drying the coating for record layers and the coating for protective layers which turned [the coating] desiccation spreading up and were used in the example 7 so that it might become is 6 g/m², respectively. Spreading desiccation supercalender processing was carried out and the thermal recording object was acquired so that it might become.

[0049] [Example 5 of a comparison] The thermal recording object was acquired like the example 7 except having used the G liquid 220 section instead of the A liquid 220 section in the example 7.

[0050] [Example 6 of a comparison] The thermal recording object was acquired like the example 7 except having used the H liquid 220 section instead of the A liquid 220 section in the example 7.

[0051] [Example 7 of a comparison] The thermal recording object was acquired like the example 7 except having used the I liquid 220 section instead of the A liquid 220 section in the example 7.

[0052] [Example 8 of a comparison] The thermal recording object was acquired like the example 7 except having used the J liquid 220 section instead of the A liquid 220 section in the example 7.

[0053] The following evaluation trials were performed about 11 kinds of thermal recording objects acquired in this way, and the result was indicated to [Table 2].

[Evaluation]

** [Color enhancement]

Sensible-heat evaluator [trade name: Use TH-PMD and] by Ohkura Electric Co., Ltd., and it is impression energy 0.5 mj/dot. Each thermal recording object was made to color and the coloring concentration of the obtained record image was measured in the visual mode with the Macbeth densimeter [RD-914 mold and made in Macbeth].

[0054] ** [Lightfastness]

The concentration of the natural complexion section after putting to the initial concentration and direct rays of the natural complexion section of a thermal recording object after record for seven days by the above-mentioned ** was measured with the Macbeth densimeter (blue filter use).

[0055] ** [Plasticizer-proof nature]

a polycarbonate pipe (40mmphi tubing) top -- wrap film [trade name: -- KMA-W and] by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. were twisted around three-fold, the thermal recording object recorded by the approach of the above-mentioned ** on it was placed, the wrap film was further twisted on it three-fold, the coloring concentration after leaving it at 40 degrees C for 24 hours was measured with the Macbeth densimeter (visual mode), and plasticizer-proof nature was evaluated.

[0056] ** [High-humidity/temperature-proof nature]

Coloring concentration and natural complexion section concentration after leaving the thermal recording object after record in 50 degrees C and 75%RH for 24 hours were measured with the Macbeth densimeter (visual mode), and the above-mentioned ** estimated high-humidity/temperature-proof nature.

[0057] ** [Solvent resistance]

The front face of the detail paper was wiped with the gauze which ethanol was made to permeate, the concentration of fogging was measured with the Macbeth densimeter (visual mode), and solvent resistance was evaluated.

[0058]

[Table 2]

	発色性	初 期	耐光性	耐可塑	耐高温高湿性		耐溶剤
	印字部	地肌部	地肌部	印字部	印字部	地肌部	地肌部
実施例 7	1.33	0.07	0.10	1.25	1.23	0.12	0.10
実施例 8	1.32	0.07	0.10	1.25	1.24	0.12	0.11
実施例 9	1.29	0.07	0.11	1.23	1.20	0.15	0.16
実施例10	1.30	0.07	0.09	1.23	1.21	0.14	0.12
実施例11	1.29	0.07	0.14	1.25	1.27	0.12	0.13
実施例12	1.30	0.08	0.08	1.28	1.15	0.10	0.09
実施例13	1.37	0.05	0.12	1.17	1.20	0.14	0.14
比較例 5	1.29	0.07	0.26	0.76	0.65	0.28	0.42
比較例 6	1.30	0.07	0.29	0.81	0.70	0.29	0.40
比較例 7	1.26	0.07	0.25	0.75	0.66	0.23	0.41
比較例 8	1.28	0.07	0.24	0.79	0.68	0.26	0.39

[0059]

[Effect of the Invention] Since the shearing force given to emulsified liquid is uniform even when the amount of manufactures of a microcapsule increases compared with the conventional emulsification approach, the microcapsule manufactured by the emulsification approach of this invention can obtain a microcapsule with uniform particle size distribution small [particle diameter]. Furthermore, each ultraviolet absorption microcapsule prepared by the approach of this invention had very little natural complexion section discoloration, when ultraviolet rays were absorbed efficiently, and degradation of the base material to light was suppressed and was moreover applied to a thermal recording object, and it was the thermal recording object which was moreover excellent in color enhancement and shelf life so that clearly from the result of [Table 1] and a [Table 2].

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In case drawing 1 manufactures the microcapsule of this invention, it is an example of the perspective view of the serrate emperor of the agitator used at the time of emulsification.

[Drawing 2] In case drawing 2 manufactures the microcapsule of this invention, it is an example of the perspective view of the serrate emperor of the agitator used at the time of emulsification.

[Drawing 3] In case drawing 3 manufactures the microcapsule of this invention, it is an example of the perspective view of the serrate emperor of the agitator used at the time of emulsification.

[Drawing 4] In case drawing 4 manufactures the microcapsule of this invention, it is an example of the side elevation and sectional view of the agitator used at the time of emulsification, and a tank.

[Description of Notations]

1 Agitator

2 Serrate Impeller

3 Emulsification Tank

D The bore of a tank

d A serrate emperor's diameter

H Distance from the bottom of a tank to an emperor

L Distance from the bottom of a tank to the interface of emulsified liquid

[Translation done.]

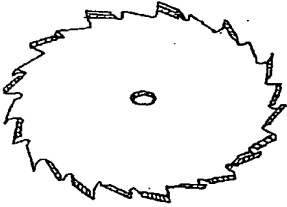
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

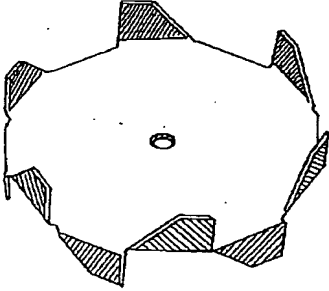
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

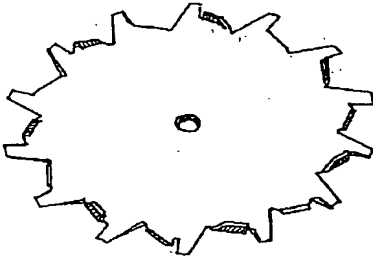
[Drawing 1]



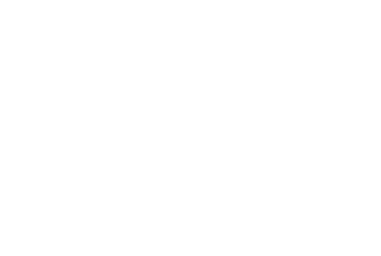
[Drawing 2]

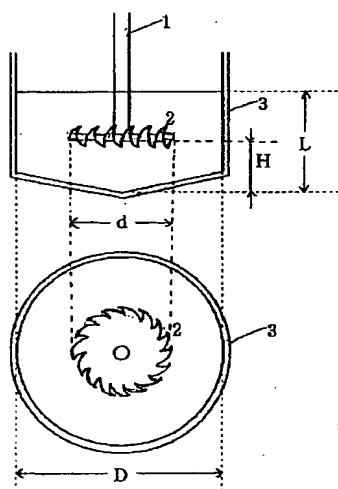


[Drawing 3]



[Drawing 4]





[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-343852

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/16				
A 6 1 K 9/50				
B 4 1 M 5/165				

6345-4G

B 0 1 J 13/ 02

D

9221-2H

B 4 1 M 5/ 12

1 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-135522

(22) 出願日 平成5年(1993)6月7日

(71) 出願人 000122298

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 美藤 久佳

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎

製紙株式会社神崎工場内

(72) 発明者 萬道 律雄

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎

製紙株式会社神崎工場内

(74) 代理人 弁理士 蓮見 勝

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、壁膜がポリウレアまたは、ポリウレタン・ポリウレアからなる粒子径分布の均一なマイクロカプセルを安定に製造する方法を提供することにある。

【構成】 壁膜がポリウレアまたはポリウレタン・ポリウレアからなるマイクロカプセルの製造方法において、水溶液と油性液を鋸歯状のインペラーを有する攪拌機を用いて水中油滴型エマルジョンを得た後、壁膜を形成させるマイクロカプセルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】壁膜がポリウレアまたはポリウレタン・ポリウレアからなるマイクロカプセルの製造方法において、水溶液と油性液を鋸歯状のインペラーを有する攪拌機を用いて水中油滴型エマルジョンを得た後、壁膜を形成させることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

【請求項2】マイクロカプセルの光散乱測定法による体積平均粒子径が、0.1～3.0 μm である請求項1記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項3】水溶液が、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含む請求項1～2記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項4】紫外線吸収剤を内包し、実質的に発色能のないマイクロカプセルである請求項1～3記載のマイクロカプセルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、壁膜がポリウレアまたは、ポリウレタン・ポリウレア樹脂であるマイクロカプセルの製造方法に関し、更に詳しくは微粒子で、且つ均一なマイクロカプセルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】マイクロカプセルの製造方法としては、コアセルベーション法、界面重合法、in-situ法などの各種の方法が知られている。これらの方法により作られたマイクロカプセルは、医薬品、農業、染料、接着剤、液体燃料、香料、液晶等の分野で使われている。

【0003】これらのマイクロカプセルは、粒子径がカプセル品質決定上の重要な因子となっているためマイクロカプセルの製造に際しては、粒子径を均一に安定して得られることが望まれている。これを感圧シート用マイクロカプセルについて説明すると、粒子径分布を均一にするほど発色性、及び耐圧性が向上する。

【0004】その理由は、感圧シートの場合平均粒子径より著しく小さなカプセルは発色時に破壊されず発色に寄与せず、また大きすぎるカプセルは低圧で破壊されやすく、圧力かぶりを引き起こす恐れがある。また、カプセル内に紫外線吸収剤等の物質を内包させて感熱記録体に応用した時、平均粒子径は3 μm 以下で粒子径分布も均一な方が好ましく用いられる。感熱記録体に応用する際は平均粒子径が粗いものが混在すると画質、感度の低下につながる。特に、感熱記録体のオーバーコート層に添加する時には粒子径が大きいものが含まれると紫外線吸収効率が低下するだけでなく、オーバーコート層のバリアー性が低下する等の弊害を生じてくる恐れがあるからである。

【0005】従って、良好な感圧及び感熱記録シートを製造する上では所望の粒子径で、かつ粒子径分布の狭いカプセルを得ることは重要な技術課題となっている。そ

の1つの方法としては、油性液と水性液を混合しこの混合液を通路内に静止状態の液剪断手段または通過液自体により運動する液剪断手段を設けた管状部材中に圧送通過させて水中油滴型エマルジョンを形成した後、壁膜形成を施すことによりマイクロカプセルを製造する方法

(特開昭57-84740号公報)、或いは尿素-ホルマリンまたはメラミン-ホルマリンの樹脂カプセルの製造方法において、油性液と水性液を混合し、略紡錘形中央部の接線方向に開口した流入細孔から上記混合液を圧入し、空間中を渦上に旋回しながら略紡錘形の両端に開口した流出細孔に至らしめて水中油滴型エマルジョンを形成した後、壁膜形成を施すことにより微小マイクロカプセルを製造する方法(特開昭59-87036号公報)、油相と水相の混合液を相対的に回転する内筒と外筒の間隙に通すことにより乳化する方法(特開平4-260438号公報)などが提案されている。

【0006】

【本発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの方法はいずれもマイクロカプセルの粒子径を決定する乳化工程において乳化液に対する剪断力が不均一なため、粒子径分布をある程度は狭くできても限界があり、性能を大幅に向上させる程微小で、均一な粒子径分布を得ることはできなかった。また、特にスケールが大きくなった際、マイクロカプセル調整にかなりの時間を要したり、また設備が大掛かりになる等の問題があり、実際の調製が困難であった。本発明の目的は、上記諸問題を解決し簡単な機構をもつ装置を用いて、微小で且つ粒子径分布の均一なマイクロカプセルの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、壁膜がポリウレアまたはポリウレタン・ポリウレアからなるマイクロカプセルの製造方法において、水溶液と油性液を鋸歯状のインペラーを有する攪拌機を用いて水中油滴型エマルジョンを得た後、壁膜を形成させるマイクロカプセルの製造方法によって達成された。

【0008】

【作用】本発明は、水溶液と油性液を鋸歯状のインペラーを有する攪拌機を用いて水中油滴型エマルジョンを得た後、マイクロカプセルの壁膜を形成することを特徴とするもので、鋸歯状のインペラーの形状としては〔図1〕、〔図2〕、〔図3〕に示されているような円盤の外周に周期的に凹凸が形成されたものである。水溶液と油性液を乳化する際、乳化タンクの水面の面積Aとインペラー回転したときに描く円の面積aとの比の値(A/a)が2～70の範囲が好ましく、攪拌機の回転数nを $500 \leq n \leq 8000$ (rpm)の範囲で回転させる。また、〔図4〕に示されているようにインペラーの高さHについては、乳化液全体に流動性が得られる位置であれば、特に限定されるものではないが、 $0.1 \times d \leq H$

3

$\leq d$ [d は攪拌羽根が回転に伴って描く軌跡の平面方向への最大直径] また、乳化する量についても特に限定されるものではないが、攪拌羽根の大きさから得られる能力から考えて、乳化分散液の液面の高さをしとすると、 $L \leq 3 \times d$ の量で調製することが好ましい。

【0009】本発明のマイクロカプセルは、水溶液を前述のような条件で攪拌しているところへ、壁膜がポリウレタまたは、ポリウレタン・ポリウレタ樹脂膜であるマイクロカプセル調製用の油相成分を投入し、攪拌力による剪断力で乳化を行い、その後加熱により壁膜を反応させることにより、標準偏差 $1.5 \mu\text{m}$ 以下となるような、粒子径が均一なマイクロカプセルを調製するものである。なお、マイクロカプセルの粒子径については、特に限定されず、使用する用途に応じて攪拌力、攪拌時間等、適宜調節すればよい。

【0010】水溶液中には乳化剤としてポリビニルアルコールを用いるのが好ましく、その具体例としては、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、リン酸変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（アセトアセチル基変性部分鹸化ポリビニルアルコールを含む）等のアニオン性ポリビニルアルコール、未変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール等のノニオン性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。なかでも低温キューアで耐水効果が得られ保存性に良い影響を与えるアセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（アセトアセチル基変性部分鹸化ポリビニルアルコールを含む）、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコールが好ましく、特にアセトアセチル基変性ポリビニルアルコール（アセトアセチル基変性部分鹸化ポリビニルアルコールを含む）はアルデヒド化合物との反応により優れた保存性向上効果が得られるためより好ましく用いられる。また、乳化の際、使用されるポリビニルアルコール水溶液の粘度としては $500 \sim 5000 \text{ cP}$ 、好ましくは $800 \sim 2000 \text{ cP}$ の範囲が望ましい。

【0011】更に、ポリビニルアルコールの鹸化度については、鹸化度が $85 \sim 98\%$ のものが望ましい。すなわち鹸化度が 98% を超えると、乳化分散中は目的とする粒子径のカプセルは得られるものの、乳化剤としての乳化力が十分でなく反応中に凝集が発生し最終的に目的とするカプセルを得ることができない。また、鹸化度が 85% より低いものについては、乳化中に大量の泡が発生しやすく十分な剪断力が得られなくなり、結局目的とする粒子径のカプセルが得られなくなる。また、本発明のマイクロカプセル化に際して用いられる乳化剤（保護コロイド剤）としては、上記各種ポリビニルアルコールの他に各種のアニオン、ノニオン、カチオン又は両性水溶性高分子化合物等が併用できる。アニオン性高分子化

4

合物としては、例えば、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OP}(\text{O})_2^-$ 基等を有するアラビアゴム、カラジナン、アルギン酸ソーダ、ペクチン、トラガカントガム、アーモンドガム、寒天等の天然高分子化合物、カルボキシメチルセルロース、硫酸化セルロース、硫酸化メチルセルロース、カルボキシメチル化澱粉、リン酸化澱粉、リグニンスルホン酸等の半合成高分子化合物、無水マレイン酸（加水分解したものも含む）共重合体、アクリル酸、メタクリル酸あるいはクロトン酸の重合体及び共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸あるいは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の重合体及び共重合体、及びこれらの重合体または共重合体の部分アミド誘導体または部分エステル化物等の合成高分子化合物等が挙げられる。

【0012】更に具体的には、無水マレイン酸（加水分解したものも含む）共重合体としては、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、 α -メチルスチレン-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、メタクリルアミド-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられ、アクリル酸共重合体、メタクリル酸共重合体あるいはクロトン酸共重合体としては、アクリル酸メチル-アクリル酸共重合体、アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体、アクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体、アクリル酸メチル-アクリルアミド-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、ヒドロキシエチルアクリレート-アクリル酸共重合体、ヒドロキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体、アクリルアミド-アクリル酸共重合体、アクリルアミド-メタクリル酸共重合体、メタクリルアミド-アクリル酸共重合体、メタクリルアミド-メタクリル酸共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体等が挙げられ、ビニルベンゼンスルホン酸あるいは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体としては、アクリル酸メチル-ビニルベンゼンスルホン酸（又はその塩）共重合体、酢酸ビニル-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、アクリルアミド-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、アクリロイルモルホリン-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、ビニルピロリドン-ビニルベンゼンスルホン酸共重合体、ビニルピロリドン-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体等が例示できる。

【0013】ノニオン性高分子化合物としては、例えば $-\text{OH}$ 基を有するヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、プルラン、可溶性デンプン、酸化デンプン等の半合成高分子化合物が挙げられ、また、両性高分子

10

20

30

40

50

5

化合物としては、例えばゼラチン等が挙げられる。

【0014】なお、乳化剤の使用量についても特に限定するものではないが、一般に、油相成分の合計に対して1~50重量%、好ましくは3~30重量%程度の範囲で調節すればよい。

【0015】本発明に使用されるポリウレタン・ポリウレタ樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルは、多価イソシアネート及びこれと反応するポリオール、或いは多価イソシアネートとポリオールとの付加物等のカプセル壁膜材をカプセル化すべき芯物質中に混合し、ポリビニルアルコール等の保護コロイド物質を溶解した水性媒体中に乳化分散し、液温を上昇させて油滴界面で高分子形成反応を起こすことによって製造される。

【0016】多価イソシアネート化合物としては、例えばm-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート類、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、2,4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサトリオールとの付加物等のイソシアネートプレポリマー等が挙げられる。

【0017】またポリオール化合物としては、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、プロピレングリコール、2,3-ジヒドロキシブタン、1,2-ジヒドロキシブタン、1,3-ジヒドロキシブタン、2,2-ジメチル-1,3-プロパノジオール、2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジヒドロキシシクロヘキサン、ジエチレングリコール、1,2,6-トリヒドロキシヘキサン、フェニルエチレングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン、

6

ヘキサトリオール、ペンタエリスリトール、グリセリン等の脂肪族ポリオール、1,4-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,3-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン等の芳香族多価アルコールとアルキレンオキサイドとの縮合生成物、p-キシリレングリコール、m-キシリレングリコール、 α , α' -ジヒドロキシ-p-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2-(p,p'-ジヒドロキシジフェニルメチル)ベンジルアルコール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-イソプロピリデンジフェノールのエチレンオキサイド付加物、4,4'-イソプロピリデンジフェノールのプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0018】勿論、多価イソシアネート化合物及びポリオール化合物としては、上記化合物に限定されるものではなく、また、必要に応じて二種以上を併用することも可能である。

【0019】なお、本発明で使用する多価イソシアネート化合物、又は、多価イソシアネート化合物とポリオール化合物との付加物のうちでも、分子中にイソシアネート基を三個以上有するものが特に好ましい。また、光による着色の面からキシリレンジイソシアネート誘導体とヘキサメチレンジイソシアネート誘導体が好ましく用いられる。さらに、25℃でのB型粘度計の値が1000cps以下のヘキサメチレンジイソシアネート誘導体は他の芯物質との相溶性が良く、そのため強度の強いマイクロカプセルが得やすい上に、芯物質の粘度が下がるため細かく、均一な粒子径のマイクロカプセルが得やすいため好ましい。特に、イソシアネート型ヘキサメチレンジイソシアネート誘導体は他の油相成分との相溶性にも優れているので特に好ましく用いられる。

【0020】有機溶剤としては特に限定されるものではなく、感圧複写紙の分野において用いられる種々の高沸点疎水性媒体から適宜選択して使用することができ、具体的には例えば、リン酸トリクレジル、リン酸オクチルジフェニル等のリン酸エステル類、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、オレイン酸ブチル等のカルボン酸エステル類、各種脂肪酸アミド類、ジエチレングリコールジベンゾエート、モノイソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン等のアルキル化ナフタレン類、1-メチル-1-フェニル-1-トリルメタン、1-メチル-1-フェニル-1-キシリルメタン、1-フェニル-1-トリルメタン等のアルキル化ベンゼン類、イソプロピルビフェニル等のアルキル化ビフェニル類、o-フェニルフェノールグリシジルエーテル等のキセノキシアルカン類、トリメチロールプロパントリアクリレート等のアクリル酸エステル類、多価アルコールと不飽和カルボン酸とのエステル、塩素化バ

ラフィン、および灯油等が挙げられる。勿論、これらは二種以上を併用することもできる。

【0021】尚、上記の如き高沸点疎水性媒体のうちでもリン酸トリクレジルおよび1-フェニル-1-トリルメタンは、本発明で使用する紫外線吸収剤との関係において優れた溶解性を発揮するため好ましい。また、一般にカプセル壁膜材、その他油相成分の混合物の粘度が低い程、乳化後の粒径が小さくなりやすく、また粒度分布もシャープになるため、必要に応じて、混合物の粘度を下げる目的で低沸点溶剤を併用することもできる。かかる低沸点溶剤の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、塩化メチレンなどが挙げられる。

【0022】有機溶剤の使用量については、使用する油相成分の種類や添加量、さらには有機溶剤の種類等に応じて適宜調節すべきものであり特に限定するものではない。しかし、マイクロカプセル中で油相成分が充分に混合された状態であるのが好ましい為、本発明においては、油相成分の合計に対して有機溶剤の割合が、一般に60重量%以下になるように調節するのが望ましい。なお、有機溶剤は必ずしも必須ではなく、必要に応じて上記範囲内で適宜調節すればよい。

【0023】また、カプセル壁膜材の使用量についても特に限定するものではないが、カプセル壁膜材の使用量が少なすぎると、長期保存によりマイクロカプセル中の有機溶剤が滲み出て、マイクロカプセル本来の目的が達成できなくなる恐れがある。特に、感熱記録体等を使用した際、保存性を低下させる恐れがあるため、通常のマイクロカプセルと比較して多量の壁膜材を使用することが好ましく、油相成分の合計に対して、壁膜材の割合が20~70重量%、好ましくは20~60重量%の範囲となるように選択するのが望ましい。

【0024】本発明で使用するマイクロカプセル中には、紫外線吸収剤の他に、必要に応じて酸化防止剤、油溶性蛍光染料、離型剤等を添加することもできる。また、マイクロカプセル化の際に、反応促進剤として錫化合物、ポリアミド化合物、エポキシ化合物、ポリアミン化合物などを併用することも可能である。尚、ポリアミン化合物を使用する場合は、耐光性の点で脂肪族ポリアミン化合物を用いるのが望ましい。また、特に感熱記録体を使用する際は、光散乱測定法による体積平均粒子径が0.1~3.0 μm 、好ましくは0.1~2.0 μm に調整することが好ましい。

【0025】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではなく、その他の医薬品、農薬、染料、接着剤、液体燃料、香料、液晶、感圧紙などのマイクロカプセルにも適用することができる。なお、例中の「部」及び「%」は、特に断らない限りそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0026】〔実施例1〕

A液調製

2-(2'-ヒドロキシ-3'-オードデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール〔商品名：チヌビン171、チバガイギー社製〕42Kq、ヘキサメチレンジイソシアネート三量体(イソシアヌレートタイプ)〔商品名：タケネートD-170HN、武田薬品工業社製〕18Kqを40℃まで加熱混合攪拌し、油性液を調整した。別に、図1のような形状の加熱装置を備えた攪拌混合容器〔D=800mm、d=250mm〕中に、アセトアセチル基変性部分酸化ポリビニルアルコール〔商品名：ゴーセファイマーZ-210、日本合成化学社製〕の12%水溶液(25℃における粘度1000cps)120Kqを入れ、カプセル製造用水性媒体を調整した。攪拌羽根を回転数2500rpmで攪拌しているところへ先に調整した油性液を投入し、冷却しながら20分間乳化分散した。次いでこの乳化分散液に水95Kqを加えて、回転数を1000rpmに落とし、低速攪拌で攪拌しながら90℃で5時間反応させて紫外線吸収剤を内包したポリウレタン・ポリウレア樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセル分散液を調製した。反応後のマイクロカプセルは、体積平均粒子径が1.29 μm 、標準偏差0.56 μm のマイクロカプセル分散液が得られた。

【0027】〔実施例2〕

B液調製

〔実施例1〕で用いた図1の様な攪拌羽根を有する攪拌装置の大きさを〔D=480mm、d=100mm〕に変更したこと以外は〔実施例1〕と同様にして紫外線吸収剤を内包するマイクロカプセルを得た。反応後のマイクロカプセルの体積平均粒子径は1.58 μm 、標準偏差0.87 μm であった。

【0028】〔実施例3〕

C液調製

〔実施例1〕のA液調製において乳化分散中の回転数2500rpmを1500rpmにし、乳化分散の時間を30分間としたこと以外は〔実施例1〕と同様にして紫外線吸収剤を内包するマイクロカプセルを得た。反応後のマイクロカプセルの体積平均粒子径は1.78 μm 、標準偏差1.01 μm であった。

【0029】〔実施例4〕

D液調製

〔実施例1〕のA液調製においてカプセル製造用水性媒体として用いたアセトアセチル基変性部分酸化ポリビニルアルコール〔商品名：ゴーセファイマーZ-210、日本合成化学社製〕の12%水溶液120Kqの代わりにケイ素変性ポリビニルアルコール〔商品名：R-1130、クラレ社製〕の8%水溶液(25℃における粘度920cps)120Kqを用いた事以外は〔実施例1〕と同様にして紫外線吸収剤を内包するマイクロカプセルを得た。反応後のマイクロカプセルの体積平均粒子径は

1. $69\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.81\mu\text{m}$ であった。

【0030】〔実施例5〕

E液調製

〔実施例1〕のA液調製においてヘキサメチレンジイソシアネート三量体（イソシアヌレートタイプ）〔商品名：タケネートD-170HN、武田薬品工業社製〕12Kgの代わりにヘキサメチレンジイソシアネート三量体（イソシアヌレートタイプ）〔商品名：デスモジュールTPLS-2550、住友バイエルウレタン社製〕12Kgを用いた以外は実施例1と同様にして紫外線吸収剤を

10 内包するマイクロカプセルを得た。反応後のマイクロカプセルの体積平均粒子径は $1.89\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.99\mu\text{m}$ であった。

【0031】〔実施例6〕

F液調製

〔実施例1〕のA液調製において2-(2'-ヒドロキシ-3'-ードデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール42Kgの代わりに2-(2'-ヒドロキシ-3'-ードデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール36Kg、ジイソプロピルナフタレン6Kgを用いた

20 以外は〔実施例1〕と同様にして紫外線吸収剤を内包するマイクロカプセルを得た。反応後のマイクロカプセルの体積平均粒子径は $1.43\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.53\mu\text{m}$ であった。

【0032】〔比較例1〕

G液調製

〔実施例1〕のA液調製において乳化分散中の回転数2500rpmを300rpmにして乳化分散を行った以外は〔実施例1〕と同様にして紫外線吸収剤を内包する

30 マイクロカプセルを得た。乳化時間は60分間行ったが、反応後のマイクロカプセルの体積平均粒子径は $3.89\mu\text{m}$ 、標準偏差 $2.83\mu\text{m}$ であった。

【0033】〔比較例2〕

H液調製

〔実施例1〕のA液調製において攪拌羽根の直径を $a=50\text{mm}$ として乳化分散を行った以外は〔実施例1〕と同様にして紫外線吸収剤を内包するマイクロカプセルを得た。乳化時間は60分間行ったが、反応後のマイクロカ

40 プセルの体積平均粒子径は $3.34\mu\text{m}$ 、標準偏差 $4.62\mu\text{m}$ であった。

【0034】〔比較例3〕

I液調製

〔実施例1〕のA液調製においてカプセル製造用水性媒体を、アセトアセチル基変性部分鹸化ポリビニルアルコール〔商品名：ゴーセファイマーZ-210、日本合成化学社製〕の12%水溶液（25℃における粘度1000cps）120Kgから部分鹸化ポリビニルアルコール〔商品名：PVA-205、クラレ社製〕の12%水溶液（25℃における粘度60cps）120Kgに変更した

50 こと以外は、〔実施例1〕と同様にして紫外線吸収剤

を内包するマイクロカプセルを得た。乳化時間は60分間行ったが、反応後のマイクロカプセルの体積平均粒子径は $5.22\mu\text{m}$ 、標準偏差 $5.37\mu\text{m}$ であった。

【0035】〔比較例4〕

J液調製

〔実施例1〕のA液調製において乳化分散に用いた攪拌羽根の代わりに、TKホモミキサー〔モデルHV-M、特殊機化工業社製〕を用いて、冷却しながら10,000rpmで乳化を行った。乳化液全体に流動性が悪かったため、乳化時間は60分間行ったが、得られたマイクロカプセルは、体積平均粒子径は $2.33\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.06\mu\text{m}$ であった。上記10種類の調製液をそれぞれ220部、アセトアセチル基変性完全鹸化ポリビニルアルコール〔商品名：ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学社製〕の10%水溶液150部、グリオキザールの40%水溶液0.3部からなる組成物を混合攪拌して得られた塗液を予め黄色インキをオフセット印刷したコート紙上に乾燥後の重量が $3\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布乾燥して試験紙を得た。

20 【0036】かくして得られた10種類の試験紙および塗液を塗布しない印刷紙〔比較例5〕の合わせて11種類の試験紙について以下の評価を行い、その結果を〔表1〕に記載した。

〔耐光性〕各試験紙の印刷部の初期光学濃度と15日間直射日光に曝した後の光学濃度をマクベスRD-914（ブルーフィルター）で測定して各塗液の耐光性を評価した。

【0037】

〔表1〕

	D ₀	D ₁
実施例1	0.73	0.64
実施例2	0.71	0.62
実施例3	0.71	0.66
実施例4	0.72	0.66
実施例5	0.70	0.60
実施例6	0.71	0.58
比較例1	0.70	0.45
比較例2	0.72	0.44
比較例3	0.71	0.43
比較例4	0.70	0.50
比較例5	0.75	0.24

50 D₀は、未処理紙の印刷部の光学濃度を示す。D₁は、

耐光試験後の印刷部の光学濃度を示す。

【0038】次に、感熱記録体に応用した場合の実施例を挙げる。

【実施例7】

① K液調製

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン10部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水40部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が3 μ mになるまで粉碎した。

【0039】② L液調製

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン30部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水80部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が3 μ mになるまで粉碎した。

【0040】③ M液調製

1, 2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン20部、メチルセルロースの5%水溶液5部および水55部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が3 μ mになるまで粉碎した。

【0041】④ 記録層の形成

K液55部、L液115部、M液80部、ポリビニルアルコールの10%水溶液80部および炭酸カルシウム35部を混合攪拌して得られた塗液を、60g/m²の上質紙の片面に乾燥後の塗布量が6g/m²となるように塗布乾燥して感熱記録層を形成した。

【0042】⑤ 保護層の形成

A液220部、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールの10%水溶液150部、カオリン〔商品名：UW-90、EMC社製〕15部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液6部および水30部からなる組成物を混合攪拌して得られた保護層用塗液を、記録層上に乾燥後の塗布量が6g/m²となるように塗布乾燥した後、スーパーカレンダー処理を行い感熱記録体を得た。

【0043】〔実施例8〕実施例7においてA液220部の代わりにB液220部を用いた以外は実施例7と同様にして感熱記録体を得た。

【0044】〔実施例9〕実施例7においてA液220部の代わりにC液220部を用いた以外は実施例7と同様にして感熱記録体を得た。

【0045】〔実施例10〕実施例7においてA液220部の代わりにD液220部を用いた以外は実施例7と同様にして感熱記録体を得た。

【0046】〔実施例11〕実施例7においてA液220部の代わりにE液220部を用いた以外は実施例7と同様にして感熱記録体を得た。

【0047】〔実施例12〕実施例7においてA液220部の代わりにF液220部を用いた以外は実施例7と同様にして感熱記録体を得た。

【0048】〔実施例13〕

① N液調製

焼成クレー〔商品名：アンシレックス、EMC社製、吸油量110ml/100g〕100部、ポリビニルアルコールの10%水溶液100部および水200部からなる組成物を混合攪拌して下塗層用の塗液を得た。60g/m²の上質紙の片面にN液を乾燥後の塗布量が7g/m²となるように乾燥塗布した上に、実施例7で用いた記録層用塗料と保護層用塗料を乾燥後の塗布量がそれぞれ6g/m²となるように塗布乾燥スーパーカレンダー処理して感熱記録体を得た。

10 【0049】〔比較例5〕実施例7においてA液220部の代わりにG液220部を用いた以外は実施例7と同様にして感熱記録体を得た。

【0050】〔比較例6〕実施例7においてA液220部の代わりにH液220部を用いた以外は実施例7と同様にして感熱記録体を得た。

【0051】〔比較例7〕実施例7においてA液220部の代わりにI液220部を用いた以外は実施例7と同様にして感熱記録体を得た。

20 【0052】〔比較例8〕実施例7においてA液220部の代わりにJ液220部を用いた以外は実施例7と同様にして感熱記録体を得た。

【0053】かくして得られた11種類の感熱記録体について以下の評価試験を行い、その結果を〔表2〕に記載した。

〔評価〕

① 〔発色性〕

感熱評価機〔商品名：TH-PMD、大倉電気社製〕を用い、印加エネルギー0.5mj/dotにて各感熱記録体を発色させ、得られた記録像の発色濃度をマクベス濃度計〔RD-914型、マクベス社製〕でビジュアルモードにて測定した。

【0054】② 〔耐光性〕

上記①で記録後の感熱記録体の地肌部の初期濃度と直射日光に7日間曝した後の地肌部の濃度をマクベス濃度計（ブルーフィルター使用）で測定した。

【0055】③ 〔耐可塑性〕

ポリカーボネートパイプ（40mm ϕ 管）上にラップフィルム〔商品名：KMA-W、三井東圧化学社製〕を3重に巻付け、その上に上記①の方法で記録した感熱記録体を置き、さらにその上にラップフィルムを3重に巻付け、40℃で24時間放置した後の発色濃度をマクベス濃度計（ビジュアルモード）にて測定し、耐可塑性を評価した。

【0056】④ 〔耐高温高湿性〕

上記①で記録後の感熱記録体を、50℃、75%RH中に24時間放置した後の発色濃度と地肌部濃度をマクベス濃度計（ビジュアルモード）にて測定し、耐高温高湿性を評価した。

【0057】⑤ 〔耐溶剤性〕

50 エタノールを浸み込ませたガーゼで記録紙の表面を拭

き、カブリの濃度をマクベス濃度計（ビジュアルモード）にて測定し耐溶剤性を評価した。

*【0058】

*【表2】

	発色性	初 期	耐光性	耐可塑	耐 高 温	高 湿 性	耐溶剤
	印字部	地肌部	地肌部	印字部	印字部	地肌部	地肌部
実施例7	1.33	0.07	0.10	1.25	1.23	0.12	0.10
実施例8	1.32	0.07	0.10	1.25	1.24	0.12	0.11
実施例9	1.29	0.07	0.11	1.23	1.20	0.15	0.16
実施例10	1.30	0.07	0.09	1.23	1.21	0.14	0.12
実施例11	1.29	0.07	0.14	1.25	1.27	0.12	0.13
実施例12	1.30	0.08	0.08	1.28	1.15	0.10	0.09
実施例13	1.37	0.05	0.12	1.17	1.20	0.14	0.14
比較例5	1.29	0.07	0.26	0.76	0.65	0.28	0.42
比較例6	1.30	0.07	0.29	0.81	0.70	0.29	0.40
比較例7	1.26	0.07	0.25	0.75	0.66	0.23	0.41
比較例8	1.28	0.07	0.24	0.79	0.68	0.26	0.39

【0059】

【発明の効果】本発明の乳化方法により製造されたマイクロカプセルは、従来の乳化方法に比べて、マイクロカプセルの製造量が多くなった場合でも、乳化液に与える剪断力が均一であるので、粒子径が小さく、かつ粒子径分布が均一であるマイクロカプセルを得ることができる。更に、【表1】、【表2】の結果から明らかなように、本発明の方法で調製した紫外線吸収マイクロカプセルは、いずれも紫外線を効率よく吸収して光に対する基材の劣化を抑え、しかも感熱記録体に応用した場合は地肌部変色が極めて少なく、しかも発色性、保存性に優れた感熱記録体であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のマイクロカプセルを製造する際、乳化時に使用される攪拌機の鋸歯状エンベラーの斜視図の一例である。

【図2】図2は、本発明のマイクロカプセルを製造する※

※際、乳化時に使用される攪拌機の鋸歯状エンベラーの斜視図の一例である。

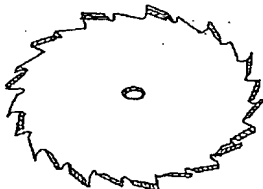
【図3】図3は、本発明のマイクロカプセルを製造する際、乳化時に使用される攪拌機の鋸歯状エンベラーの斜視図の一例である。

【図4】図4は、本発明のマイクロカプセルを製造する際、乳化時に使用される攪拌機およびタンクの側面図と断面図の一例である。

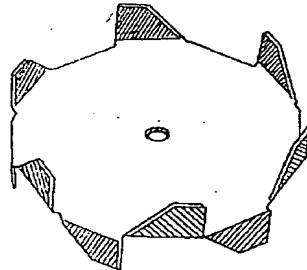
【符号の説明】

- 1 攪拌機
- 2 鋸歯状インベラー
- 3 乳化タンク
- D タンクの内径
- d 鋸歯状エンベラーの直径
- H タンクの底からエンベラーまでの距離
- L タンクの底から乳化液の界面までの距離

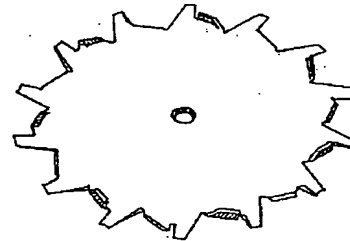
【図1】



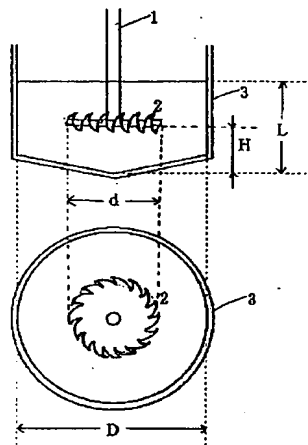
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

B 4 1 M 5/28

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

6956-2H

B 4 1 M 5/18

1 1 2